



(19) RU (11) 2156650 (13) C1

(51) 7 В 01 J 8/20, С 07 С 1/06

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ  
к патенту Российской Федерации

1

(21) 98123706/12 (22) 30.12.1998  
(24) 30.12.1998  
(46) 27.09.2000 Бюл. № 27  
(72) Анисьев В.И.(RU), Ермакова Анна (HU)  
(71) (73) Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН (RU)  
(56) D.B. BUKUR et. Al. Fixed bed and slurry reactor studies of Fischer - Tropsh synthesis on precipitated iron catalyst.applied catalysis, 61. 1990, с. 329-349. АЛЕКСАНДРОВ И.А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке. - М.: Химия, 1981, с. 334-342. SU 701529 A, 30.11.1979. US 423265 A. 27.12.1983. US 4471145 A, 11.09.1984. GB

2

2223029 A, 03.1990. US 5506272 A,  
19.03.1996.

(98) 630090, г.Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, Институт катализа им. Г.К. Борескова, патентный отдел, Юдиной Т.Д.  
(54) СПОСОБ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША (ВАРИАНТЫ) И СПОСОБ ВЫБОРА СТАЦИОНАРНОГО СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ В СЛАРРИ РЕАКТОРЕ

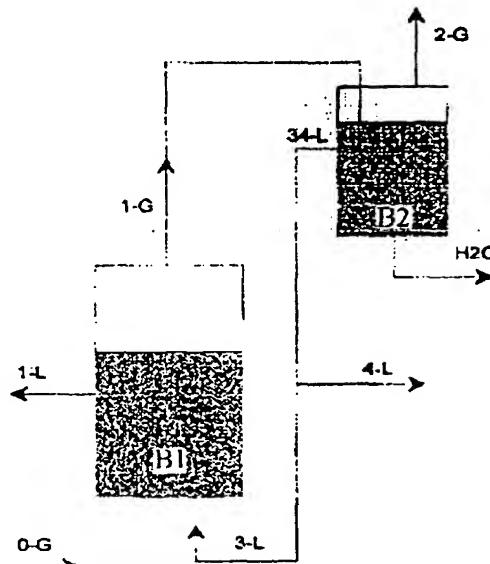
(57) Изобретение относится к области химической технологии и может быть использовано для синтеза предельных и непредельных углеводородов с предварительным разделением многокомпонентных, многофазных смесей на выходе из реактора на

RU 2156650 C1

C1

2156650

RU



Фиг.1



фракции требуемого состава, формирования жидкой стационарной реакционной среды, оптимизации процесса Фишера-Тропша. В реактор, содержащий жидкий растворитель с суспензованным в нем катализатором, подают CO и H<sub>2</sub>, возвращают конденсированные продукты синтеза в реактор, причем изменением температуры в дефлегматоре или изменением доли конденсированных продук-

тов реакции, возвращаемых в реактор в количестве, не превышающем общее количество конденсирующихся продуктов с выхода реактора, изменяют компонентный состав возвращаемого в реактор конденсата. Для поддержания стационарного состава растворителя регулируют количество и состав возвращаемых в реактор жидких продуктов реакции. 3 с.п. ф-лы, 1 табл., 3 ил.

Изобретение относится к области химической технологии и может быть использовано для синтеза предельных и непредельных углеводородов с предварительным разделением многокомпонентных, многофазных смесей на выходе из реактора на фракции требуемого состава, формирования жидкой стационарной реакционной среды, оптимизации процесса Фишера-Тропша.

В настоящее время разведанные и прогнозируемые запасы природного газа существенно превосходят запасы нефти, поэтому создание новых, комплексных технологий переработки синтез-газа в жидкие моторные топлива, синтеза олефинов и парафинов представляет весьма актуальную задачу в мире, в том числе и России. Кроме того, единственным эффективным способом получения тяжелых парафинов, а также основным процессом получения углеводородных топлив из природного газа остается процесс синтеза Фишера-Тропша.

Современные методы создания новых технологий и способов осуществления процессов базируются на принципах математического моделирования. Для этого, используя современные знания о физико-химических основах процесса (основы катализа, кинетические закономерности сложных реакций, термодинамику фазовых превращений), создаются компьютерные аналоги технологических схем и процессов, позволяющие эффективно проводить оптимизацию технологии на стадии проектирования, выбрать ее наиболее эффективные варианты и способы осуществления процесса.

Ключевым элементом технологии получения углеводородных топлив в процессе Фишера-Тропша является реактор синтеза. Каталитический процесс в реакторе определяет требования к исходному сырью, следовательно, задает основные элементы технологии получения синтез газа. Сложный состав продуктов, получаемых в реакторе, в свою очередь определяет выбор основных технологических стадий, которые должны следовать за реакторным блоком.

В настоящее время в промышленности для синтеза ФТ используется несколько разновидностей каталитических реакторов и способов осуществления процесса. В последнее время все большее внимание уделяют способу осуществления процесса в реакторе с трехфазным суспензионным стоком, так называемому процессу в сларри реакторе, особенно с тех пор, как преимущества такого способа стали очевидными при его промышленной реализации на заводе САСОЛ-II.

(Satterfield C.N., Huff G.A. Usefulness of a slurry-type Fischer-Tropsch reactor for processing synthesis gas of low hydrogen - carbon monoxide ratios. Can. Jour. Chem. Eng., 1982, v. 60, N 1, P. 159-162; Lang X., Akgerman A., Bukur D.B. Steady state Fischer-Tropsch synthesis in supercritical propane. Ind. Eng. Chem. Res. 1995, v. 34, N 1, P. 72-77; Jager B., R.Espinosa. Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis. Catalysis Today 23 (1995) 17-28).

Известен способ формирования растворителя жидких продуктов синтеза ФТ в сларри реакторе, принятый нами в качестве аналога (Lang X., Akgerman A., Bukur D.B. Steady state Fischer-Tropsch synthesis in supercritical propane. Ind. Eng. Chem. Res. 1995, v. 34, N 1, P. 72-77; Jager B., R.Espinosa. Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis. Catalysis Today 23 (1995) 17-28; Сторч Г., Голамбик Н., Андерсон Р. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода. Москва, ИЛ, 1954, 516 с; (The Fischer-Tropsch and related syntheses. Storch H, Golambic N., Anderson R. New York - London, 1951); Saxena S.C. Bubble column reactors and Fischer- Tropsch synthesis. Catal. Rev.-Sci. Eng" v 37, N 2, P. 227-309, 1995).

Способ осуществления процесса синтеза Фишера-Тропша в реакторе такого типа заключается в подаче исходного синтез-газа в объем жидких продуктов реакции, находящихся в растворителе (далее - растворитель), в котором сuspended катализатор. Исходный синтез-газ в виде пузырей проходит через супензию, где реагирует на катализаторе с образованием легких и тяжелых углеводородов и воды. Тяжелые углеводороды, в основном, остаются в жидкой фазе и выводятся из реактора вместе с растворителем и катализатором в количестве, обеспечивающем постоянный уровень растворителя в реакторе. Легкие и часть тяжелых углеводородов, непрореагировавшие газы и вода уносятся выходящим газом из реактора, поступают в разделительные устройства. Для разделения образовавшихся углеводородов на легкие моторные топлива, дизельные и тяжелые фракции, для отделения воды применяется сложный технологический комплекс.

Известен способ осуществления процесса и формирования растворителя в реакторе Фишера-Тропша, принятый нами за прототип (D.B.Bukur, S.A.Patel, X.Lang. Fixed bed and slurry reactor studies of Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalyst. Applied Catalysis, 61 (1990) 329-349). Такой способ

реализуется в сларри реакторе, относящемся к классу трехфазных реакторов - газ-жидкость-твердый катализатор. В таком реакторе мелкодисперсный катализатор суспензирован в жидкой фазе, частицы катализатора поддерживаются в псевдоожиженнном состоянии за счет перемешивания жидкой фазы газовыми пузырями и мешалкой. Парогазовая фаза, содержащая не прореагировавшие CO и H<sub>2</sub> с насыщеннымиарами продуктов реакции, выходит из реактора и поступает в конденсатор в котором конденсируются высококипящие продукты реакции при температуре конденсатора, которые возвращаются в сларри реактор.

К недостаткам прототипа можно отнести следующие.

1. Количество возвращаемого в реактор конденсата не регулируется, зависит от температуры конденсатора, скорости реакции.

2. Состав растворителя формируется только выбором начального состава исходного растворителя, температурой или давлением в реакторе, но поскольку температура и давление в газожидкостных системах - взаимно зависящие параметры, управлять можно будет только одним из них, да и то в узком диапазоне его изменения.

Изобретение решает задачи создания способа предварительного разделения продуктов реакции синтеза Фишера-Тропша на выходе из реактора на несколько углеводородсодержащих фракций; способа формирования стационарного состава растворителя.

Задачи предварительного разделения решаются: регулированием доли возвращаемых в реактор конденсированных продуктов (рефлюкс) в количестве, не превышающем общее количество конденсирующихся продуктов с выхода реактора; изменением компонентного состава возвращаемого конденсата.

Задача формирования стационарного состава растворителя, обеспечивающего требуемую селективность и производительность целевой углеводородной фракции, решается выбором количества и состава возвращаемого в реактор жидкого продукта.

На фиг.1 представлена принципиальная схема, иллюстрирующая способы разделения и формирования состава растворителя в процессе реакции синтеза Фишера-Тропша. Здесь синтез-газ, поток 0\_G, с заданным соотношением CO/H<sub>2</sub> подают в реактор синтеза (блок B1). Сюда же поступает возвратный поток конденсата 3\_L, полученный в дефлегматоре (блок B2), после отделения воды.

Поток парогаза 1\_G после реактора поступает на охлаждение в дефлегматор. Здесь при температуре дефлегматора (T<sub>2</sub>) происходит конденсация части продуктов синтеза. Компонентный состав образовавшегося конденсата жестко связан фазовым равновесием с температурой. Образовавшаяся жидккая углеводородная фракция 34\_L делится на две части: поток 3\_L и поток 4\_L. Первую часть возвращают в реактор, а вторую часть, поток 4\_L, подают на дальнейшую переработку. Отношение потока рефлюкса 3\_L к потоку 34\_L задают коэффициентом  $\beta$ . Этот параметр, как и температура дефлегматора T<sub>2</sub>, которая меняет состав конденсата, являются управляющими параметрами процесса.

В условиях синтеза, при температурах 530-550 K, поступающий в реактор сухой синтез-газ испаряется насыщающимисяарами углеводородов, которые уходят из реактора вместе с газообразными продуктами реакции. В результате, при большом испарении, поток 1\_L может стать отрицательным, что равнозначно непрерывному уменьшению объема жидкости-растворителя в реакторе. Поток рефлюкса компенсирует унос жидкой фазы из реактора и обеспечивает стационарный состав жидкой фазы в реакторе.

В таблице приведены параметры процесса, при которых проводились расчеты и получены примеры. Такие параметры, как температура, давление, объемная скорость, соотношение H<sub>2</sub>/CO в исходном газе поддерживают постоянными.

Сущность изобретения иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. В качестве исходного растворителя в реакторе используют октакозан (C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>) с температурой плавления 334,3 K, температурой кипения 610 K.

Варьируют коэффициент  $\beta$ , определяющий долю возвращаемого конденсата - поток 3-L. Температуру конденсации в дефлегматоре принимают равной 373K.

На фиг. 2(a,b) приведены распределения углеводородов по фракциям в выходных потоках соответственно при  $\beta=1$  и при  $\beta=0,5$ . При  $\beta=1$  образуются два выходящих целевых потока из реактора: поток жидкости (1-L) и поток парогаза после дефлегматора (2-G). При  $1 > \beta > 0$  число выходящих потоков равно трем, поскольку к двум предыдущим добавляется еще часть потока (4-L), не возвращаемая на реактор.

Рассматривается случай  $\beta = 1$ , фиг. 2a. В выходящих потоках видно четкое разделение спектров на легкие и тяжелые фракции. Таким образом, в отличие от

открытой схемы, рефлюкс дает возможность получить разделение на легкие и тяжелые углеводородные фракции.

В случае  $\beta < 1$ , фиг. 2б - как отмечалось выше, отбирают три фракции полупродукта из реактора, четко разделенные на легкие, средние и тяжелые углеводороды. Таким образом, количеством рефлюкса существенно воздействуют на процесс разделения углеводородных продуктов синтеза на фракции.

Пример 2. Варнируют состав возвращаемых конденсированных продуктов изменением температуры в дефлегматоре, при которой проводят конденсацию парогаза, выходящего из реактора. На фиг. 2б, 3 (а,б) приведены распределения углеводородов по фракциям в выходных потоках 2-Г, 4-Л и 1-Л из реактора при трех температурах дефлегматора: 373К, 423К и 473К, соответственно, и  $\beta = 0,5$ . Из чертежей следует, что с изменением состава конденсата в результате увеличения температуры дефлегматора разделение становится более четким, спектры тяжелых и легких углеводородных фракций еще больше расходятся в разные стороны. Таким образом, варьированием состава конденсата, возвращаемого в реактор, воздействуют на степень разделения продуктов на выходе реактора синтеза Фишера-Тропша.

Пример 3. С целью выбора стационарного состава растворителя в сларри реакторе синтеза Фишера-Тропша регулируют компонентный состав и долю жидких углеводородов, возвращаемых в реактор. Поскольку фракционный состав выходного потока 1-Л из реактора соответствует фракционному составу растворителя, из фиг. 2(а,б) и 3 (а,б) следует, что регулирование доли жидких углеводородов и компонентного состава возвращаемых в реактор жидких углеводородов приводит к изменению состава растворителя.

Как видно из примеров, предлагаемый способ позволяет осуществлять разделение продуктов реакции синтеза Фишера-Тропша на выходе из реактора на несколько углеводородсодержащих фракций, формировать стационарный состав растворителя.

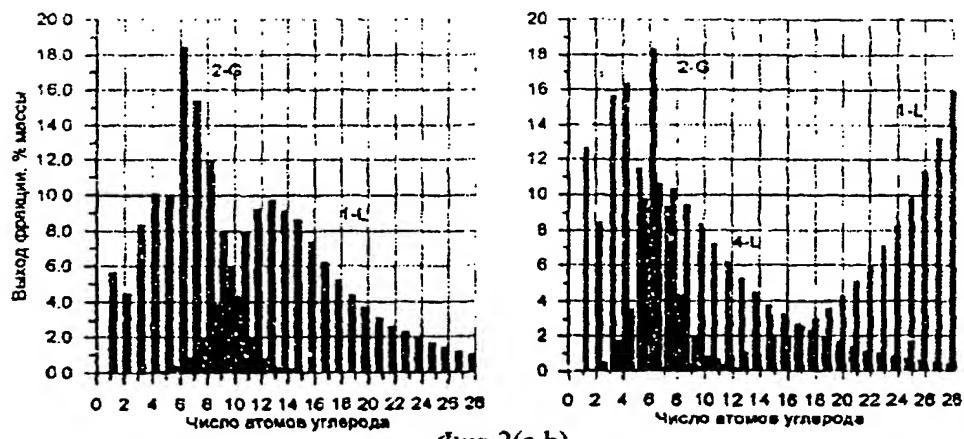
## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ осуществления процесса синтеза Фишера-Тропша в сларри реакторе, включающий подачу в реактор, содержащий жидкий растворитель с суспензованным в нем катализатором, газов CO и водорода, возврат конденсированных продуктов синтеза в реактор, отличающийся тем, что изменением температуры в дефлегматоре изменяют компонентный состав возвращаемого конденсата.

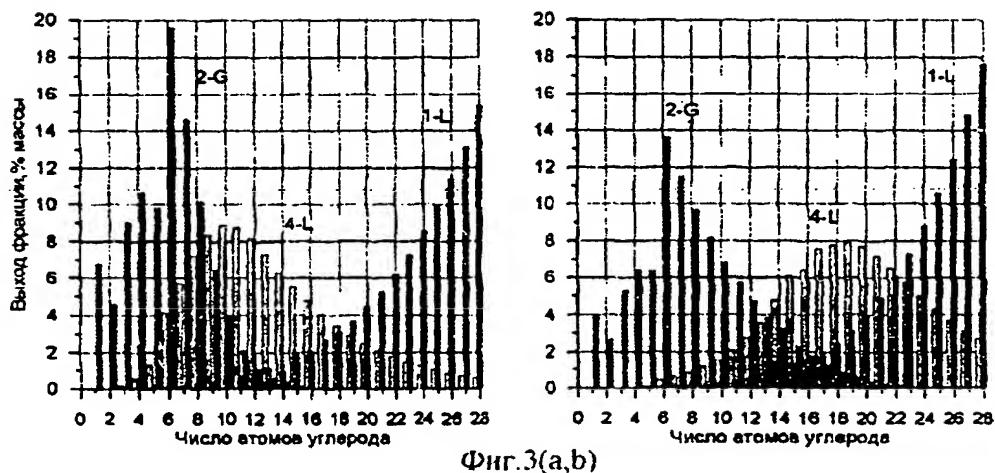
2. Способ осуществления процесса синтеза Фишера-Тропша в сларри реакторе, включающий подачу в реактор, содержащий жидкий растворитель с суспензованным в нем катализатором, газов CO и водорода, возврат конденсированных продуктов синтеза в реактор, отличающийся тем, что долю конденсированных продуктов реакции, воз-

ращаемых в реактор, изменяют в количестве, не превышающем общее количество конденсирующихся продуктов с выхода реактора, что приводит к изменению компонентного состава возвращаемого в реактор конденсата.

3. Способ выбора стационарного фракционного состава растворителя в сларри реакторе синтеза Фишера-Тропша, заключающийся в возврате конденсирующихся продуктов синтеза, отличающейся тем, что регулируют компонентный состав возвращаемых в реактор жидких продуктов реакции и регулируют долю возвращаемых в реактор жидких продуктов реакции в количестве, необходимом для поддержания стационарного состава растворителя.



Фиг.2(а,б)



Фиг.3(а,б)

Таблица. Суммарная информация о процессе.

Температура реакции	K	533
Давление	MГа	2.0
Объемная скорость	нм3/кг кат./час	0.68
Отношение CO / H <sub>2</sub>	----	1.0
Конверсия CO	%	35.84-37.47
Конверсия H <sub>2</sub>	%	76.14-78.97
Суммарный выход углеводородов	кг/кг превр. CO	0.50
CH <sub>4</sub>	% массы	3.53
C <sub>2</sub> - C <sub>4</sub>	"	12.93
C <sub>5</sub> - C <sub>11</sub>	"	55.61
C <sub>12</sub> - C <sub>18</sub>	"	20.27
C <sub>19</sub> - C <sub>28</sub>	"	7.66

Заказ *272* Подписьное  
ФИПС, Рег. ЛР № 040921  
121858, Москва, Бережковская наб., д.30, корп.1,  
Научно-исследовательское отделение по  
подготовке официальных изданий

Отпечатано на полиграфической базе ФИПС  
121873, Москва, Бережковская наб., 24, стр.2  
Отделение выпуска официальных изданий